

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10144334
PUBLICATION DATE : 29-05-98

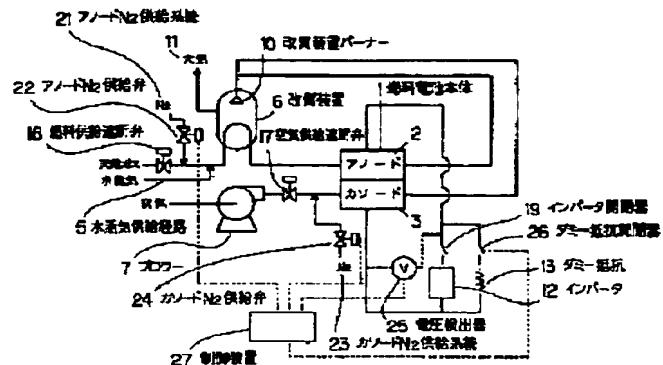
APPLICATION DATE : 13-11-96
APPLICATION NUMBER : 08301486

APPLICANT : TOSHIBA CORP;

INVENTOR : TAKAHASHI MOTOHIRO;

INT.CL. : H01M 8/04

TITLE : FUEL CELL SYSTEM POWER PLANT,
AND STARTING AND STOPPING
METHOD THEREFOR



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell system power plant and a starting and stopping method for the plant by which deterioration of a catalyst and damage of the fuel cell in the starting operation and the stopping operation are prevented and operation of the plant is kept stably without deteriorating the fuel cell performance.

SOLUTION: A voltage detector 25 is connected in a circuit between an anode 2 and a cathode 3. A control apparatus 27 is connected with the voltage detector 25, a dummy resistance switchgear 26, an anode N₂ supply valve 22, and a cathode N₂ supply valve 24. An anode N₂ supply control means, a cathode N₂ supply control means, and a load resistance control means are set in the control apparatus 27. As an allowing condition of a load order of the dummy resistance switchgear 26, an 'OPEN' condition of the anode N₂ supply valve 22 is set. The opening of the anode N₂ supply valve 22 is so set as to satisfy that the H₂ amount to be supplied to the anode 2 is equivalent to the amount at 50-80% of the H₂ use efficiency computed by the maximum electric current value of the fuel cell system at the time of applying the dummy resistance 13.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-144334

(43) 公開日 平成10年(1998)5月29日

(51) Int. C.I.
H 01 M 8/04

識別記号

F I
H 01 M 8/04

X
N
Y

審査請求 未請求 請求項の数 9

OL

(全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-301486

(71) 出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72) 発明者 酒井 勝則
神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株式
会社東芝浜川崎工場内
(72) 発明者 高橋 元洋
神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地
株式会社東芝京浜事業所内
(74) 代理人 弁理士 木内 光春

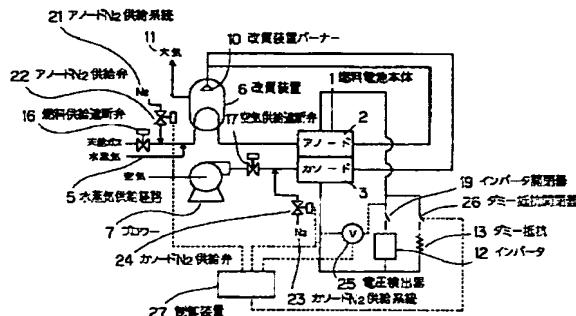
(22) 出願日 平成8年(1996)11月13日

(54) 【発明の名称】燃料電池発電プラント及びその起動・停止方法

(57) 【要約】

【課題】 起動操作や停止操作における触媒の劣化及び電池の損傷を防止して、電池特性を低下させることなく安定に維持することができる燃料電池発電プラント及びその起動・停止方法を提供する。

【解決手段】 アノード2とカソード3間に回路に電圧検出器25を接続する。電圧検出器25、ダミー抵抗開閉器26、アノードN2供給弁22及びカソードN2供給弁24に制御装置27を接続する。制御装置27に、アノードN2供給制御手段、カソードN2供給制御手段、投入抵抗制御手段を設定する。ダミー抵抗開閉器26の投入指令の許可条件として、アノードN2供給弁22の“開”条件を設定する。アノードN2供給弁22の開度を、アノード2に供給されるH₂量が、ダミー抵抗13投入による最大電池電流値から算出されるH₂利用率の50～80%に相当する量を満足するように設定する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質をアノード及びカソードによって挟持した単位電池が複数個積層された燃料電池本体と、前記アノード側に接続された燃料供給経路と、前記カソード側に接続された酸化剤供給経路と、前記燃料供給経路及び前記酸化剤供給経路に設けられた燃料供給弁及び酸化剤供給弁と、前記燃料供給経路における前記燃料供給弁と前記燃料電池本体との間及び前記酸化剤供給経路における前記酸化剤供給弁と前記燃料電池本体との間にそれぞれ接続された不活性ガス供給系統と、前記不活性ガス供給系統に設けられた不活性ガス供給弁と、前記アノード及び前記カソードを結ぶ回路に接続されたダミー抵抗と、前記回路に接続された開閉器とを有する燃料電池発電プラントにおいて、運転停止時に、前記不活性ガス供給弁を開状態とし、不活性ガスによって残留燃料及び残留酸化剤を排出する不活性ガス供給制御手段と、運転停止時に、前記開閉器を閉状態として前記ダミー抵抗を投入し、電池電流を消費させる投入抵抗制御手段とを備え、前記ダミー抵抗投入中には、必ず前記燃料供給経路に残留した燃料がアノード側に押し出し供給され続けるように、前記投入抵抗制御手段による前記ダミー抵抗の投入条件として、前記不活性ガス制御手段によるアノード側の不活性ガス供給弁の開状態が設定され、前記ダミー抵抗投入時の最大電池電流値における燃料利用率の50～80%に相当する量の残留燃料が前記アノード側に供給されるように、前記不活性ガス制御手段によって制御される前記不活性ガス供給弁の開度が設定されていることを特徴とする燃料電池発電プラント。

【請求項2】 前記燃料供給経路における前記アノードの入口部近傍に接続された第2の燃料供給系統と、前記第2の燃料供給系統に設けられた第2の燃料供給弁と、前記燃料電池の起動に伴う昇温操作開始前に、前記第2の燃料供給弁を開いて前記第2の燃料供給系統から前記アノードに燃料を供給する第2の燃料供給弁制御手段と、前記アノードの燃料排気側に接続された燃料貯蔵器とを備え、前記燃料貯蔵器が、前記第2の燃料供給弁を介して前記第2の燃料供給系統に接続されていることを特徴とする請求項1記載の燃料電池発電装置プラント。

【請求項3】 燃料電池発電プラントの系統負荷電流を遮断し、燃料電池に対する燃料供給経路及び酸化剤供給経路を閉じ、燃料電池のアノード及びカソードに不活性ガスを供給して残留燃料及び残留酸化剤を排出し、ダミー抵抗の投入によって電池電流を消費して発電を停止する燃料電池発電プラントの停止方法において、前記ダミー抵抗投入中には、前記燃料供給経路に残留し

た燃料が前記アノードへ押し出し供給され続けるように、前記アノード側へ不活性ガスを供給し、前記アノードへ押し出し供給される残留燃料の流量が、前記ダミー抵抗の投入で生じる最大電流に対して利用率50～80%となるように、前記アノード側への不活性ガス供給流量を調節することを特徴とする燃料電池発電プラントの停止方法。

【請求項4】 前記アノード及び前記カソードに対する不活性ガス供給による燃料及び酸化剤の排出作業を同時10に行い、

前記カソードへの不活性ガス供給量を、前記カソード入口の不活性ガス供給口から前記カソードまでのライン容積とカソード容積の和の3～5倍量とし、前記カソード側の残留酸化剤の除去に要する時間よりも、前記アノード側の残留燃料の除去に要する時間が長くなるように、前記アノード及び前記カソードへの不活性ガス供給量を調節することを特徴とする請求項3記載の燃料電池発電プラントの停止方法。

【請求項5】 燃料電池発電プラントの起動操作時及び20停止操作時に、燃料電池本体を昇温及び降温させる燃料電池の起動・停止方法において、

前記昇温中及び前記降温中の少なくとも一方において、燃料電池本体が連続的に正圧となるように、燃料電池本体のアノード及びカソードに不活性ガスを連続的に微量供給することを特徴とする燃料電池発電プラントの起動・停止方法。

【請求項6】 燃料電池発電プラントの起動操作時及び停止操作時に、燃料電池本体を昇温及び降温させる燃料電池の起動・停止方法において、

30 前記昇温中及び降温中の少なくとも一方において、燃料電池本体のアノード及びカソードに不活性ガスを間欠的に微量供給することを特徴とする燃料電池発電プラントの起動・停止方法。

【請求項7】 燃料電池本体が温度100℃以上の状態で、前記不活性ガスの供給を行うことを特徴とする請求項5又は請求項6記載の燃料電池発電プラントの起動・停止方法。

【請求項8】 燃料電池発電プラントの起動操作時に、燃料電池本体を昇温させる燃料電池の起動停止方法において、

40 前記起動操作に伴う昇温開始前において、アノードに燃料を供給し、発生電圧が上限値を越えた場合にダミー抵抗を投入し、下限値以下の場合にダミー抵抗を開放することを特徴とする燃料電池発電プラントの起動方法。

【請求項9】 前記上限値が0.5V/セル、前記下限値が0.3V/セルであることを特徴とする請求項8記載の燃料電池発電プラントの起動方法。

【発明の詳細な説明】

50 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池の起動停止時におけるダミー抵抗の投入制御及び不活性ガス等の供給制御に改良を施した燃料電池発電プラント及びその起動・停止方法に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、天然ガスを改質して得られる水素と、空気中の酸素とを電気化学的に反応させて直接発電する発電装置であり、小規模でも発電効率及び総合エネルギー効率が高く、環境調和性に優れているという特徴を有する。かかる燃料電池は、電解質と、これを挟持する電極のアノード及びカソードから成る単位電池を、複数積層することによって構成されているが、中でも現在最も開発が進んでいるのは、電解質としてリン酸を使用したリン酸型燃料電池である。

【0003】このようなリン酸型燃料電池を使用した発電プラントの一例を、図6に従って以下に説明する。まず、背面に水素H2等の燃料が接触するアノード2と、背面に酸素O2等の酸化剤が接触するカソード3とが、リン酸を含浸した保持体であるマトリックスを挟んで両側に配置されることによって、単位電池が構成されている。電極であるアノード2及びカソード3は、多孔質炭素板の片面に白金等の触媒を塗布することにより作成されている。

【0004】そして、この単位電池がガス分離板であるセパレータを介して交互に複数個積層されることによって、燃料電池本体1が構成されている。アノード2とセパレータとの間及びカソード3とセパレータと間には、それぞれガス流通用溝が形成されている。なお、かかる燃料電池本体の温度は、冷却水を供給することにより作成されている。

【0005】この燃料電池本体1におけるアノード2への燃料供給経路には、改質装置6が接続されている。改質装置6は、改質触媒を備え、この改質触媒に炭化水素を含む天然ガスを流通させて改質反応により水素リッチガスに改質する装置であり、燃料供給遮断弁16を介して天然ガスが供給される構成となっている。燃料供給遮断弁16と改質装置6との間の天然ガス供給経路には、水蒸気を供給する水蒸気供給経路5が接続されるとともに、窒素N2を供給するアノードN2供給系統が接続されている。このアノードN2供給系統には、アノードN2供給弁22が設けられている。

【0006】一方、カソード3への酸化剤供給経路には、空気供給遮断弁17を介してブースター7が接続されている。空気遮断弁17とカソード3との間の空気供給経路には、窒素N2を供給するためのカソードN2供給系統23が接続されている。そして、カソードN2供給系統23には、カソードN2供給弁24が設けられている。

【0007】また、燃料電池本体1におけるアノード2及びカソード3のガス排気経路は、改質器のバーナー1

0に接続されている。さらに、本発電プラントでは、両電極間に、インバータ12及びダミー抵抗13が並列に接続され、それぞれインバータ開閉器19及びダミー抵抗開閉器26によって回路が開閉可能に設けられている。

【0008】以上のようなリン酸型燃料電池の発電プラントの作用は以下の通りである。まず、燃料電池本体は内部に化学反応、電気化学反応をする部分があるので、起動する前にこれらの温度を昇温し反応の許容温度範囲

10 にすることが必要となる。この昇温作業は、アノードN2供給弁22及びカソードN2供給弁24を開き、アノード2及びカソード3に窒素N2を供給した状態で、冷却水を供給する冷却水系統によって行われる。

【0009】次に、改質装置6に天然ガスと水蒸気との混合ガスが供給され、水蒸気改質反応によりH2リッチガスとされる。このH2リッチガスは、アノード2に供給される。一方、カソード3にはブースター7により圧縮された空気が供給される。アノード2に供給されたH2リッチガスは、カソード3に供給された圧縮空気と電気化学的に反応して、空気、水及び熱となる。アノード2及びカソード3から排出されるガスは、改質器バーナー10に供給され、改質燃焼後、大気11に放出される。

【0010】そして、発電停止操作においては、発電運転中に供給されたアノード2のH2リッチガス及びカソード3の空気がそれぞれ残留しているため、不活性ガスである窒素N2を供給することにより、残留H2リッチガス及び残留空気を追い出すバージ操作が行われる。すなわち、発電停止指令に従って、燃料供給遮断弁16及び空気供給遮断弁17を閉じて、アノード側へのH2リッチガス及びカソード側への空気の供給を遮断する。これと同時に、アノードN2供給弁22及びカソードN2供給弁24を開き、アノード2及びカソード3に窒素N2を供給する。すると、図7に示すように、アノード2及びカソード3に残留していたH2リッチガス及び空気が、窒素N2によって追い出される。

【0011】ところで、以上のようなリン酸型燃料電池においては、高温状態で単位電池あたりの電池電圧が0.8V以上に維持されると、電極表面の触媒が凝集して活性面積が減少するシンタリングが増長し、電池特性が低下する。また、単位電池あたりの電池電圧が0V以下となる転極現象が生じた場合には、電池分解が生じ、電池に大きな損傷を与える。このため、発電中ばかりでなく、起動・停止操作中においても電池電圧の管理が必要となる。

【0012】さらに、起動・停止操作中、特に停止操作においては、上述の残留H2リッチガス及び空気のバージが行われるとともに、電池電圧抑制制御が施される。すなわち、インバータ12は、発電停止指令に従ってAC出力を低減させ、インバータ12の運転が不可能にな

る微小出力のところで、インバータ開閉器19及びダミー抵抗開閉器26を切り替えて、ダミー抵抗13を投入する。ダミー抵抗13は、任意電圧、例えば0.8V/セル以上で投入され、0.5V/セル以下で開放されるように制御される。このダミー抵抗13とアノード2及びカソード3に対する窒素N2バージ操作により電池電圧は抑制され、停止中の電池電圧の管理は完了する。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、以上のようなリン酸型燃料電池の発電停止方法においては、アノード2側の残留H2リッチガスのバージ操作が、カソード3側の残留空気のバージ操作よりも先行して実施された場合、若しくはアノード2及びカソード3のN2供給口とアノード2及びカソード3へのライン容積の関係により、アノード側の残留H2リッチガスの除去操作が、カソード側の残留空気の除去操作より短時間で実施されてしまった場合、以下のような問題が生じる可能性がある。

【0014】すなわち、上記のようにアノード2側のバージが早く済んでしまうと、ダミー抵抗13を流れる電池電流に伴い、積層された電池の局部において、H2の欠乏による転極現象が発生し、電池が損傷を受ける場合がある。また、カソード3の残留空気中のO2が、マトリックスを通してアノード2側に溶解拡散移動したり、ダミー抵抗13を流れる電流に伴うアノード2の分極増大等により、電解質に対するアノード電位の上昇が生じる。

【0015】すると、電解質に対するカソード電位が、0.8V/セル以上と高い状態にあるもかわらず、制御系は、アノード電位とカソード電位との差である電池電圧が、例えば、電池電圧<0.8V/セルといった所定の電圧を見掛上満足しているかのように判断してしまい、なんら電圧抑制操作が実施されないこととなる。しかし、この場合でも、カソード電位自体は、高温状態で0.8V/セル以上が維持されているので、電極触媒のシントリシングが増長し、触媒活性面積減少に伴う電池特性の低下が進行する。

【0016】一方、停止操作に伴う降温状態においては、電池温度の低下に伴い、アノード2及びカソード3中のガス体積が縮小し、アノード2及びカソード3の排気ラインを介して、大気からO2を吸引してしまうという現象が生じる場合がある。この場合、アノード2及びカソード3ともに、O2の吸着に伴う電位の上昇が発生し、例えば、0.8V以上といった所定値以上の高い電位が維持される。

【0017】ところが、アノード2及びカソード3ともに同様のO2が侵入すると、発生電位は同程度であるため、アノード2とカソード3間の電圧はほとんど発生しない。このため、このようなO2の侵入を電池電圧で監視することは不可能である。従って、未だ電池本体が降

温途中で、例えば、100°C以上の比較的高い温度となった場合には、触媒のシントリシング現象が進行し、触媒活性面積減少による電池特性の低下につながる。

【0018】さらに、燃料電池保管中にも、排気ラインを介して、大気中のO2がアノード2及びカソード3内へ拡散侵入し、アノード2及びカソード3の触媒に吸着するので、例えば、0.8V以上といった所定値以上の高い電位に維持される。このような状態で、起動操作に伴う昇温が行われれば、高温状態で、高電位(>0.8V/セル)が維持されるため、触媒のシントリシング現象が進行し、触媒活性面積現象による電池特性の低下につながる。

【0019】本発明は、以上のような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その目的は、起動操作や停止操作における触媒の劣化及び電池の損傷を防止して、電池特性を低下させることなく安定に維持することが可能な燃料電池発電プラント及びその起動・停止方法を提供することである。

【0020】

20 【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1及び請求項2記載の発明は、電解質をアノード及びカソードによって挟持した単位電池が複数個積層された燃料電池本体と、前記アノード側に接続された燃料供給経路と、前記カソード側に接続された酸化剤供給経路と、前記燃料供給経路及び前記酸化剤供給経路に設けられた燃料供給弁及び酸化剤供給弁と、前記燃料供給経路における前記燃料供給弁と前記燃料電池本体との間及び前記酸化剤供給経路における前記酸化剤供給弁と前記燃料電池本体との間にそれぞれ接続された不活性ガス供給系統と、前記不活性ガス供給系統に設けられた不活性ガス供給弁と、前記アノード及び前記カソードを結ぶ回路に接続されたダミー抵抗と、前記回路に接続された開閉器とを有する燃料電池発電プラントにおいて、以下の技術的特徴を有する。

【0021】すなわち、請求項1記載の発明は、運転停止時に、前記不活性ガス供給弁を開状態とし、不活性ガスによって残留燃料及び残留酸化剤を排出する不活性ガス供給制御手段と、運転停止時に、前記開閉器を閉状態として前記ダミー抵抗を投入し、電池電流を消費させる投入抵抗制御手段とを備え、前記ダミー抵抗投入中には、必ず前記燃料供給経路に残留した燃料がアノード側に押し出し供給され続けるように、前記投入抵抗制御手段による前記ダミー抵抗の投入条件として、前記不活性ガス制御手段によるアノード側の不活性ガス供給弁の開状態が設定され、前記ダミー抵抗投入時の最大電池電流値における燃料利用率の50~80%に相当する量の残留燃料が前記アノード側に供給されるように、前記不活性ガス制御手段によって制御される前記不活性ガス供給弁の開度が設定されていることを特徴とする。

50 【0022】以上のような請求項1記載の発明では、運

転停止時に、投入抵抗制御手段によってダミー抵抗が投入され、電池電流消費が行われる際には、必ず不活性ガス制御手段によって不活性ガス供給弁が開状態となっているので、燃料供給経路に残留した燃料がアノード側に押し出し供給され続ける。また、不活性ガス供給弁の開度設定によって不活性ガス流量が調節され、アノード側へ供給される残留燃料が、最大電池電流時の燃料利用率の50～80%に維持される。このため、ダミー抵抗の投入による電池電流消費時において、アノードの燃料不足による触媒の劣化や電池の損傷が防止される。

【0023】また、請求項2記載の発明は、請求項1記載の燃料電池発電プラントにおいて、前記燃料供給経路における前記アノードの入口部近傍に接続された第2の燃料供給系統と、前記第2の燃料供給系統に設けられた第2の燃料供給弁と、前記燃料電池の起動に伴う昇温操作開始前に、前記第2の燃料供給弁を開いて前記第2の燃料供給系統から前記アノードに燃料を供給する第2の燃料供給弁制御手段と、前記アノードの燃料排気側に接続された燃料貯蔵器とを備え、前記燃料貯蔵器が、前記第2の燃料供給弁を介して前記第2の燃料供給系統に接続されていることを特徴とする。

【0024】以上のような請求項2記載の発明では、起動時に、第2の燃料供給弁を開き、燃料貯蔵器から、運転時の燃料供給とは別の第2の燃料供給系統を介してアノードに燃料を供給する。そして、この起動時においても、投入抵抗制御手段によってダミー抵抗を投入し、起動前にカソードに侵入付着した酸化剤を消費するが、このとき、アノードには燃料が供給されているので、アノードの燃料不足による触媒の劣化や電池の損傷が防止される。また、燃料貯蔵器は、アノードの燃料排気側に接続されているので、発電運転中に燃料を貯蔵でき、この貯蔵した燃料を利用して起動時の燃料供給を行うので、経済的に優れている。

【0025】請求項3及び請求項4記載の発明は、燃料電池発電プラントの系統負荷電流を遮断し、燃料電池に対する燃料供給経路及び酸化剤供給経路を閉じ、燃料電池のアノード及びカソードに不活性ガスを供給して残留燃料及び残留酸化剤を排出し、ダミー抵抗の投入によって電池電流を消費して発電を停止する燃料電池発電プラントの停止方法において、以下のような技術的特徴を有する。

【0026】すなわち、請求項3記載の発明は、前記ダミー抵抗投入中には、前記燃料供給経路に残留した燃料が前記アノードへ押し出し供給され続けるように、前記アノード側へ不活性ガスを供給し、前記アノードへ押し出し供給される残留燃料の流量が、前記ダミー抵抗の投入で生じる最大電流に対して利用率50～80%となるように、前記アノード側への不活性ガス供給流量を調節することを特徴とする。

【0027】以上のような請求項3記載の発明では、運

転停止時に、投入抵抗制御手段によってダミー抵抗が投入され電池電流消費が行われる際には、必ず不活性ガスによって、燃料供給経路に残留した燃料がアノード側に押し出し供給され続ける。また、不活性ガス流量が調節され、アノード側へ供給される残留燃料が、最大電池電流時の燃料利用率の50～80%に維持される。このため、ダミー抵抗の投入による電池電流消費時において、アノードの燃料不足による触媒の劣化や電池の損傷が防止される。

10 【0028】また、請求項4記載の発明は、前記アノード及び前記カソードに対する不活性ガス供給による燃料及び酸化剤の排出作業を同時にを行い、前記カソードへの不活性ガス供給量を、前記カソード入口の不活性ガス供給口から前記カソードまでのライン容積とカソード容積の和の3～5倍量とし、前記カソード側の残留酸化剤の除去に要する時間よりも、前記アノード側の残留燃料の除去に要する時間が長くなるように、前記アノード及び前記カソードへの不活性ガス供給量を調節することを特徴とする。

20 【0029】以上のような請求項4記載の発明では、アノード及びカソードに対する残留燃料及び残留酸化剤の排出作業が同時に開始され、カソード側の酸化剤排出時間よりも、アノード側の燃料排出時間の方が長いので、ダミー抵抗の投入による電池電流消費時において、アノードの燃料不足による触媒の劣化や電池の損傷が防止される。

【0030】請求項5～7記載の発明は、燃料電池発電プラントの起動操作時及び停止操作時に、燃料電池本体を昇温及び降温させる燃料電池の起動・停止方法において、以下のような技術的特徴を有することを特徴とする。

【0031】すなわち、請求項5記載の発明は、前記昇温中及び前記降温中の少なくとも一方において、燃料電池本体のアノード及びカソードに不活性ガスを連続的に微量供給することを特徴とする。

【0032】以上のような請求項5記載の発明では、燃料電池本体の昇温中又は降温中において微量供給される不活性ガスによって、燃料電池本体が連続的に正圧となるので、燃料電池本体内に大気中の酸化剤が侵入しない。従って、アノード及びカソードの電位が所定値以上に上昇することなく、触媒の劣化が防止される。

【0033】請求項6記載の発明は、前記昇温中及び前記降温中の少なくとも一方において、燃料電池本体のアノード及びカソードに不活性ガスを間欠的に微量供給することを特徴とする。

【0034】以上のような請求項6記載の発明では、燃料電池本体の昇温中又は降温中において不活性ガスを間欠的に供給することによって、少量の不活性ガスで、燃料電池本体内への大気中の酸化剤の侵入が防止される。

50 【0035】請求項7記載の発明は、請求項5又は請求

項6記載の燃料電池発電プラントの起動・停止方法において、燃料電池本体が温度100°C以上の状態で、前記不活性ガスの供給を行うことを特徴とする。

【0036】以上のような請求項7記載の発明では、電池温度100°C以上で、電池本体内部への大気中の酸化剤の侵入が防止されるので、アノード及びカソードの電位の所定値以上の上昇が確実に防止され、触媒の劣化が防止される。

【0037】請求項8及び請求項9記載の発明は、燃料電池発電プラントの起動操作時に、燃料電池本体を昇温させる燃料電池の起動停止方法において、以下のような技術的特徴を有する。

【0038】すなわち、請求項8記載の発明は、前記起動操作に伴う昇温開始前において、アノードに燃料を供給し、発生電圧が上限値を越えた場合にダミー抵抗を投入し、下限値以下の場合にダミー抵抗を開放することを特徴とする。

【0039】以上のような請求項8記載の発明では、昇温開始前においてアノードに燃料を供給してダミー抵抗を投入することによって、燃料電池保管中に排気系統を介してアノード及びカソード内へ拡散侵入している大気中の酸化剤が消費される。従って、アノード及びカソードの電位を所定電位に保持した状態で、昇温操作へ移行することができるので、触媒の劣化が防止される。

【0040】請求項9記載の発明は、請求項8記載の燃料電池発電プラントの起動方法において、前記上限値が0.5V/セル、前記下限値が0.3V/セルであることを特徴とする。

【0041】以上のような請求項9記載の発明では、ダミー抵抗の投入・遮断の契機となる発生電圧の上限値及び下限値が適切に設定されているので、起動時の酸化剤消費において、アノード及びカソードの電位を的確に所定電位に保持した状態で、昇温操作へ移行することができ、触媒の劣化が防止される。

【0042】

【発明の実施の形態】以下、本発明による燃料電池発電プラント及びその起動・停止方法の実施の形態を、図面を参照して具体的に説明する。なお、図6に示した従来技術と同一の部材には同一の符号を付して省略する。

【0043】(1) 第1の実施の形態

請求項1及び請求項3記載の発明に対応する実施の形態を、第1の実施の形態として図1を参照して以下に説明する。

【0044】(構成)まず、請求項1記載の燃料電池発電プラントの実施の形態の構成を説明する。すなわち、図1に示すように、アノード2とカソード3とを結ぶ回路には、電池電圧を測定する電圧検出器25が接続されている。そして、電圧検出器25、ダミー抵抗開閉器26、アノードN2供給弁22及びカソードN2供給弁24には、制御装置27が接続されている。

【0045】この制御装置27には、アノードN2供給弁22の開閉を制御するアノードN2供給制御手段と、カソードN2供給弁24の開閉を制御するカソードN2供給制御手段と、ダミー抵抗開閉器26の開閉を制御する投入抵抗制御手段が設定されている。そして、投入抵抗制御手段によるダミー抵抗開閉器26の投入指令の許可条件として、アノードN2供給弁22の“開”条件が設定されている。

【0046】また、アノードN2供給弁22の開度は、10N2によって押し出されてアノード2に供給されるH2の量が、ダミー抵抗13の投入で予想される最大電池電流値から算出されるH2利用率の50~80%に相当する量を満足するように設定されている。

【0047】(作用)以上のような構成を有する本実施の形態の作用は以下の通りである。なお、この作用は、請求項3記載の発明に対応する。すなわち、発電停止指令が入力された場合には、発電運転状態から停止状態への移行に伴い系統負荷電流を遮断するため、インバータ開閉器19を開き、燃料供給遮断弁16及び空気供給遮断弁17を全閉にする。これとともに、アノードN2供給制御手段、カソードN2供給制御手段によって、改質器6の上流側のアノードN2供給弁22及びカソード入口側のカソードN2供給弁24とを同タイミングで“開”制御することにより、N2ガス及び空気のバージが実施される。

【0048】すると、カソード3の残留空気によって電池電圧が発生するが、電圧検出器25の測定信号を受けた制御装置27は、電池電圧が0.8V/セル以上に到達した場合、投入抵抗制御手段によってダミー抵抗開閉器26に投入指令を与え、ダミー抵抗13による回路を形成し、電池出力を消費することで電池電圧を抑制する。この時、投入抵抗制御手段においては、ダミー抵抗開閉器26の投入指令の許可条件として、アノードN2供給弁22の“開”条件が設定されているので、常に、N2の供給によるアノード2へのH2供給状態で、ダミー抵抗13が投入される。

【0049】ダミー抵抗13の投入中は、アノードN2供給弁22の開操作で供給されるN2の流量により、改質器6からアノード2に残留するH2は、ダミー抵抗13の投入に伴う電池電流の最大値のH2利用率50~80%に相当する流量分が、アノード2に押し出し供給される。

【0050】(効果)以上のような本実施の形態の効果は以下の通りである。すなわち、停止操作時のダミー抵抗13の投入による電池電圧の抑制及び残留反応ガスの消費において、常に、アノード2への適切な残留H2の供給が確保されることになる。従って、アノード2の局部的なH2欠乏による転極現象を発生させることができ、電池の損傷が防止される。

50 【0051】また、アノード2のH2不足に伴うアノ-

ド電位の上昇を回避できるので、カソード電位を、おおよそ電池電圧として評価できる結果、ダミー抵抗13を用いた電圧抑制操作が確実に行われる。従って、信頼性の高いカソード電位の抑制を行うことができる。

【0052】(2) 第2の実施の形態

請求項4記載の発明に対応する一つの実施の形態を、第2の実施の形態として以下に説明する。なお、本実施の形態は、第1の実施の形態とほぼ同様の構成の燃料電池発電プラントを用いるので、図1を用いて説明し、以下には、第1の実施の形態と異なる特徴についてのみ述べる。

【0053】まず、本実施の形態に用いる燃料電池発電プラントの構成を説明する。すなわち、図1における燃料電池発電プラントにおいて、アノードN2供給弁22の開度及びカソードN2供給弁24の開度が、以下の①～②の条件を満足する流量が確保されるように設定されている。

【0054】①ダミー抵抗13投入で予想される電池電流の最大値から算出されるH2利用率50～80%に相当するH2流量と同等のN2流量を満足する。

【0055】②カソード3のN2バージ量が、空気遮断弁17からカソードまでのライン容積とカソード容積の和の3～5倍量を満足する。

【0056】③アノードN2バージ操作によって、アノード2の上流ライン及びアノード2に残留するH2が排出される時間より、カソードN2バージ操作によって空気が排出される時間が短い。

【0057】(作用)以上のような燃料電池発電プラントの作用は以下の通りである。なお、この作用が、請求項4記載の発明に対応する。すなわち、第1の実施の形態と同様に、アノードN2供給弁22及びカソードN2供給弁24を同タイミングで“開”制御することにより、アノード2のH2ガスバージ操作とカソード3の空気バージ操作とが同時に実施され、ダミー抵抗13が投入される。ダミー抵抗13の投入中は、その投入に伴う電池電流の最大値のH2利用率50～80%に相当する流量分が、アノード2に押し出し供給される。

【0058】ここで、カソード3のN2バージ量は上記②のように設定されるとともに、アノード2及びカソード3のバージ操作に要する時間は上記③のように設定されている。従って、アノード2のバージ操作とカソード3のバージ操作とが同時に実施された場合、カソード3に残留するO2は、改質器6からアノード2にかけて残留するH2が排出される時間より早く除去される。このため、カソード3のバージ操作完了により、カソード3中のO2を除去した後であっても、アノード2には残留H2が供給され続ける。すると、アノード2中のH2がマトリックスを通してカソード側へ溶解拡散移動し、カソード3に微量のH2が存在することでカソード電位を低減させることになり、その後、アノードのバージ操作

が完了する。

【0059】(効果)以上のような本実施の形態の効果は以下の通りである。すなわち、本実施の形態によれば、上記第1の実施の形態と同様の効果を得られることに加えて、アノード側の残留H2のカソードへの拡散移動現象によるカソード3電位の低減効果も加わるので、より一層確実なカソード電位抑制効果を得ることができる。

【0060】(3) 第3の実施の形態

10 請求項5記載の発明に対応する一つの実施の形態を、第3の実施の形態として図2を参照して以下に説明する。まず、本実施の形態に用いる燃料電池発電プラントの構成は、以下の点以外は、図1に示した第1の実施の形態と同様である。すなわち、第2のアノードN2供給弁29を介してアノード2に対してN2を供給する第2のアノードN2供給系統28が、燃料供給経路のアノード入口ラインに接続されている。また、第2のカソードN2供給弁31を介してカソード3に対してN2を供給する第2のカソードN2供給系統30が、酸化剤供給経路のカソード入口ラインに接続されている。

【0061】第2のアノードN2供給弁29及び第2のカソードN2供給弁31は、制御装置27に設定された第2のアノードN2供給制御手段及び第2のカソードN2供給制御手段によって制御される構成となっている。また、第2のアノードN2供給弁29及び第2のカソードN2供給弁31の開度は、アノード2及びカソード3にN2を供給した場合、アノード2及びカソード3の圧力が大気圧に対して数mmAq程度高くなる流量相当分に設定されている。

30 【0062】(作用)以上のような燃料電池発電プラントの作用は以下の通りである。なお、この作用が、請求項5記載の発明に対応する。すなわち、停止操作時の負荷遮断に伴うアノード2とカソード3のN2バージ操作、ダミー抵抗13の投入に伴う電圧抑制操作という一連の操作を完了した後、電池本体1の降温操作中に、第2のアノードN2供給制御手段及び第2のカソードN2供給制御手段によって、第2のアノードN2供給弁29及び第2のカソードN2供給弁31を開く。すると、停止操作時の一連の電圧抑制制御完了後から電池保管状態に達するまでの電池本体降温操作において、アノード2及びカソード3には、微量のN2が連続供給されることになる。これにより、アノード2及びカソード3の圧力が、大気圧に対して数mmAq程度高い圧力が維持される。

【0063】一方、起動操作時の電池本体昇温操作においても、同様に、第2のアノードN2供給弁29及び第2のカソードN2供給弁31を開く。この結果、起動時の昇温開始から発電運転に移行するまでの電池本体昇温操作において、アノード2及びカソード3には、微量のN2が連続供給されることになる。これにより、ア

ノード2及びカソード3の圧力は、大気圧に対して数mAq程度高い圧力が維持される。

【0064】(効果)以上のような本実施の形態の効果は以下の通りである。すなわち、電池本体の降温操作中又は昇温操作中の電池温度が高い時に、アノード2及びカソード3の圧力が大気圧より高い状態に維持されるので、大気中のO2のアノード2及びカソード3への侵入が防止される。従って、アノード及びカソードO2が侵入することで生じる電極の高電位による触媒の劣化が防止される。

【0065】(4) 第4の実施の形態

請求項6記載の発明に対応する一つの実施の形態を、第4の実施の形態として以下に説明する。なお、本実施の形態に用いられる燃料電池発電プラントは、図2に示した第3の実施の形態において、第2のアノードN2供給弁29及び第3のカソードN2供給弁31の開度が、アノード2及びカソード3の容積に相当するN2量を10秒程度で供給できる流量相当分に設定してある。

【0066】(作用)以上のような燃料電池発電プラントの作用を以下に説明する。なお、この作用が、請求項6記載の発明に対応する。すなわち、停止操作時の負荷遮断に伴うアノード2とカソード3のN2バージ操作、ダミー抵抗13の投入に伴う電圧抑制操作という一連の操作を完了した後、電池本体1の降温操作中に、第2のアノードN2供給制御手段及び第2のカソードN2供給制御手段によって、第2のアノードN2供給弁29及び第2のカソードN2供給弁31を間欠開操作する。例えば、第2のアノードN2供給弁29及び第2のカソードN2供給弁31を10秒間開操作し、15分間閉操作をするという操作を、停止操作時の一連の電圧抑制制御完了後から電池保管状態に達するまでの電池本体降温操作中に連続して繰り返す。

【0067】一方、起動操作時の電池本体昇温操作中においても、同様に、第2のアノードN2供給弁29及び第2のカソードN2供給弁31を間欠開操作する。例えば、第2のアノードN2供給弁29及び第2のカソードN2供給弁31を10秒間開操作し、15分間閉操作をする操作を、起動時の昇温開始から発電運転に移行するまでの電池本体昇温操作中に連続して繰り返す。

【0068】(効果)以上のような本実施の形態の効果は以下の通りである。すなわち、電池本体の降温操作中又は昇温操作中の電池温度が高い時に、N2を間欠供給しているので、改質装置燃料室排気ライン32からアノード2及びカソード3に、大気中のO2が侵入していくのを防止することができる。従って、上記第3の実施の形態と同様の効果が得られるとともに、N2供給量を削減できるので、経済的な利点がある。

【0069】(5) 第5の実施の形態

請求項7記載の発明に対応する一つの実施の形態を、第5の実施の形態として以下に説明する。なお、本実施の

形態に用いられる燃料電池発電プラントは、図3に示すように、電池本体1に温度検出器33が設けられ、その検出結果が制御装置27に送られるように構成されている以外は、第3の実施の形態と同様の構成である。

【0070】(作用)以上のような燃料電池発電プラントの作用を以下に説明する。なお、この作用が、請求項7記載の発明に対応する。すなわち、停止操作時の負荷遮断に伴うアノード2とカソード3のN2バージ操作、ダミー抵抗13の投入に伴う電圧抑制操作という一連の操作を完了した後、電池本体1の降温操作中に、制御装置27によって、第2のアノードN2供給弁29及び第2のカソードN2供給弁31を間欠開操作する。例えば、第2のアノードN2供給弁29及び第2のカソードN2供給弁31を10秒間開操作し、15分間閉操作をするという操作を、停止操作時の一連の電圧抑制制御完了後から温度検出器33の検出値が100°Cに降温するまで連続して繰り返すように、温度検出器33の検出値に基づいて、第2のアノードN2供給制御手段及び第2のカソードN2供給制御手段による制御を行う。

【0071】一方、起動操作時の電池本体昇温操作中においても、温度検出器33の検出値が100°Cに到達した場合に、制御装置27によって、第2のアノードN2供給弁29及び第2のカソードN2供給弁31を間欠開操作する。例えば、第2のアノードN2供給弁29及び第2のカソードN2供給弁31を10秒間開操作し、15分間閉操作をする操作を、起動時の昇温開始により温度検出器33の検出値が100°Cに到達した場合から発電運転に移行するまでの電池本体昇温操作中に連続して繰り返すように、温度検出器33の検出値に基づいて、第2のアノードN2供給制御手段及び第2のカソードN2供給制御手段による制御を行う。

【0072】(効果)以上のような本実施の形態の効果は以下の通りである。すなわち、電池本体の降温操作中又は昇温操作中の電池温度が100°C以上の時に、N2を間欠供給しているので、大気中のO2のアノード2及びカソード3への侵入を防止できる。この結果、上記第5の実施形態と同様の効果が得られるとともに、N2の供給を、触媒劣化が顕著となる100°C以上に限定しているので、よりN2供給量を削減でき、経済的な利点がある。

【0073】(6) 第6の実施の形態

請求項8記載の発明に対応する一つの実施の形態を、第6の実施の形態として以下に説明する。なお、本実施の形態に用いられる燃料電池発電プラントは、図4に示すように、アノードH2供給弁34を介してアノード2に対してH2を供給するアノードH2供給系統35が、燃料供給経路のアノード入口ラインに接続され、アノードH2供給弁34が制御装置27に設定されたアノードH2供給制御手段によって制御可能に設けられている以外は、第1の実施の形態と同様の構成である。

【0074】(作用) 以上のような燃料電池発電プラントの作用を以下に説明する。なお、この作用が、請求項8記載の発明に対応する。すなわち、燃料電池発電プラントの起動指令が出された場合には、制御装置27のアノードH2供給制御手段は、アノードH2供給弁35に開指令を与え、アノード2へH2を供給する。この時、電圧検出器25は発生する電池電圧を検出し、制御装置27に信号を送る。制御装置27は、電池電圧と上限値との比較を行い、電池電圧が上限値を越えた場合に、カソードN2供給制御手段によってカソードN2供給弁24に開指令を与え、カソード3にN2を供給し、カソード3に侵入しているO2を排出除去する。同時に、制御装置27の投入抵抗制御手段は、ダミー抵抗開閉器26に投入信号を与え、アノード2とカソード3間にダミー抵抗13の回路を形成することによって、カソード3の触媒に吸着したO2を消費して、電池電圧を抑制する。

【0075】そして、電圧検出器25の検出値が下限値より低減した場合に、制御装置27の投入抵抗制御手段はダミー抵抗開閉器26に開信号を与え、アノード2とカソード3間のダミー抵抗13の回路を開く。同時に、制御装置27のアノードH2供給制御手段及びカソードN2供給制御手段によって、アノードH2供給弁35及びカソードN2供給弁24に閉指令を与え、アノード2へのH2供給及びカソード3へのN2供給を完了する。以上の一連の電圧抑制制御完了後に、燃料電池本体の昇温操作が開始される。

【0076】(効果) 以上のような本実施の形態の効果は以下の通りである。すなわち、燃料電池本体1の昇温操作開始前に、アノード2及びカソード3の電位は、下限値以下に抑制されるので、昇温操作に伴う高温状態での電極高電位状態が回避される。従って、アノード2及びカソード3の触媒を劣化させることなく、起動操作を完了することができる。

【0077】(7) 第7の実施の形態

請求項9記載の発明に対応する一つの実施の形態を、第7の実施の形態として図4を参照して以下に説明する。なお、本実施の形態に用いられる燃料電池発電プラントは、制御装置27において、電圧検出器25の検出結果と比較を行う上限値が0.5V/セルに設定され、下限値が0.3V/セルに設定されている以外は、図4で示した第6の実施の形態で用いた燃料電池発電プラントと同様の構成である。

【0078】(作用) 以上のような燃料電池発電プラントの作用は以下の通りである。なお、この作用が、請求項9記載の発明に対応する。すなわち、燃料電池発電プラントの起動指令が出された場合には、制御装置27のアノードH2供給制御手段は、アノードH2供給弁35に開指令を与え、アノード2へH2を供給する。この時、電圧検出器25は発生する電池電圧を検出し、制御装置27に信号を送る。制御装置27は電池電圧の検出

値が0.5V/セルを越えた場合に、カソードN2供給制御手段によってカソードN2供給弁24に開指令を与え、カソード3にN2を供給し、カソード3に侵入しているO2を排出除去する。同時に、制御装置27の投入抵抗手段は、ダミー抵抗開閉器26に投入信号を与え、アノード2とカソード3間にダミー抵抗13の回路を形成することによって、カソード3の触媒に吸着したO2を消費して、電池電圧を抑制する。

【0079】そして、電圧検出器25の検出値が0.3V/セルより低減した場合、制御装置27の投入抵抗制御手段はダミー抵抗開閉器26に開信号を与え、アノード2とカソード3間のダミー抵抗13の回路を開く。同時に、制御装置27のアノードH2供給制御手段及びカソードN2供給制御手段によって、アノードH2供給弁34及びカソードN2供給弁24に閉指令を与え、アノード2へのH2供給及びカソード3へのN2供給を完了する。以上の一連の電圧抑制制御完了後に、燃料電池本体の昇温操作が開始される。

【0080】(効果) 以上のような本実施の形態の効果は以下の通りである。すなわち、ダミー抵抗の投入・遮断の契機となる発生電圧の上限値及び下限値が適切に設定されているので、起動時のO2消費において、アノード及びカソードの電位を、的確に所定電位に保持した状態で、昇温操作へ移行することができ、触媒の劣化が防止される。

【0081】(8) 第8の実施の形態

請求項2記載の発明に対応する一つの実施の形態を、第8の実施の形態として図5に従って以下に説明する。なお、図4と同様の構成部分については説明を省略する。

【0082】(構成) まず、本実施の形態の構成を説明する。すなわち、アノード2の排出ラインに、H2貯蔵合金を内蔵したH2貯蔵器36が設けられ、そのH2貯蔵器36はアノードH2供給経路34に接続されている。従って、H2貯蔵器36からH2供給弁35を介してアノード2の入口ラインにH2が供給可能に設けられている。そして、H2貯蔵器36の作動は、制御装置27によって制御可能に設けられている。

【0083】(作用) 以上のような構成を有する本実施の形態の作用は以下の通りである。すなわち、燃料電池発電プラント発電運転中は、アノード2の排出ラインを通過するアノード2の排ガス中の未反応H2が、H2貯蔵器36に供給される。この時、H2貯蔵器36は所定量のH2を貯蔵して停止操作に移行する。

【0084】次に、燃料電池発電プラントの起動指令が出された時、制御装置27は、アノードH2供給弁35に開指令を与えるとともに、H2貯蔵器36のヒーターに“ON”信号を与えることによって、H2貯蔵器36内のH2貯蔵合金内に蓄えられたH2を放出させ、アノード2へH2を供給する。そして、第6の実施の形態と同様に、カソード3に侵入しているO2を排出除去する

とともに、ダミー抵抗13の投入によってO2消費が行われた後、ダミー抵抗13を解放し、アノードH2供給弁35及びカソードN2供給弁24を閉状態とする。以上の連続電圧抑制制御完了後に、燃料電池本体の昇温操作が開始される。

【0085】(効果) 以上のような本実施の形態の効果は以下の通りである。すなわち、上記第6の実施の形態と同様の効果をより確実に実施することができるとともに、起動操作時のH2供給源として、発電運転中に貯蔵したH2を利用するので、燃料電池発電プラントにH2ポンベを配置する等の必要がなくなり、経済的にも、安全面でも大きな利点がある。

【0086】(9) 他の実施の形態

本発明は以上のような実施の形態に限定されるものではない。例えば、図2に示した燃料電池発電プラントの構成と、図4に示した燃料電池発電プラントとを組み合わせる等、上記実施の形態を組み合わせて構成し、使用することも可能である。また、上記の制御装置27は、所定のプログラムによって作動するコンピュータで実現することも、専用の回路によって実現することも可能である。さらに、本発明に使用する燃料電池は、リン酸型燃料電池に限らず、溶融炭酸型、固体電解質型、アルカリ型、固体高分子型等、他の燃料電池においても適用可能である。

【0087】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、起動操作や停止操作における触媒の劣化及び電池の損傷を防止して、電池特性を低下させることなく安定に維持することが可能な燃料電池発電プラント及びその起動・停止方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1及び第2の実施の形態として用いられる燃料電池発電プラントを示す接続構成図である。

【図2】本発明の第3及び第4の実施の形態として用いられる燃料電池発電プラントを示す接続構成図である。

【図3】本発明の第5の実施の形態として用いられる燃料電池発電プラントを示す接続構成図である。

【図4】本発明の第6及び第7の実施の形態として用い

られる燃料電池発電プラントを示す接続構成図である。

【図5】本発明の第8の実施の形態として用いられる燃料電池発電プラントを示す接続構成図である。

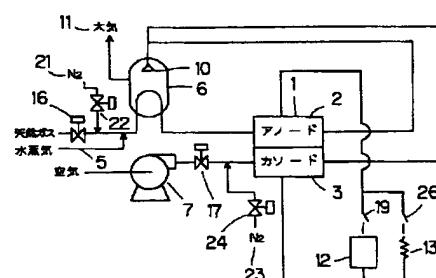
【図6】従来のリン酸型燃料電池の発電プラントの一例を示す接続構成図である。

【図7】燃料電池の発電停止指令後における燃料、空気、窒素ガスの給排量の変化と、インバータ回路、ダミー抵抗回路の通電状態の変化を示す説明図である。

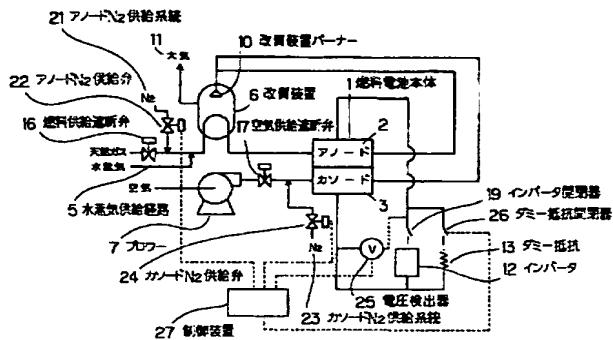
【符号の説明】

10	1…燃料電池本体
	2…アノード
	3…カソード
	5…水蒸気
	6…改質装置
	7…プロワー
	10…改質装置バーナー
	12…インバータ
	13…ダミー抵抗
	16…燃料供給遮断弁
20	17…空気供給遮断弁
	19…インバータ開閉器
	21…アノードN2供給系統
	22…アノードN2供給弁
	23…カソードN2供給系統
	24…カソードN2供給弁
	25…電圧検出器
	26…ダミー抵抗開閉器
	27…制御装置
	28…第2のアノードN2供給系統
30	29…第2のアノードN2供給弁
	30…第2のカソードN2供給系統
	31…第2のカソードN2供給弁
	32…改質装置燃料室排気ライン
	33…温度検出器
	34…アノードH2供給系統
	35…アノードH2供給弁
	36…H2貯蔵器

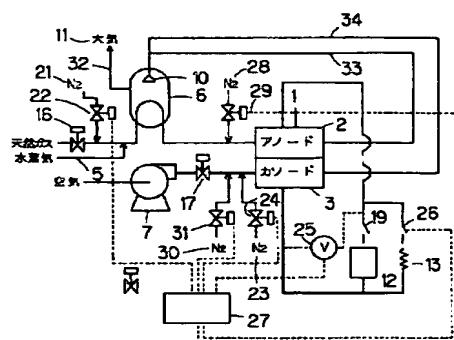
【図6】



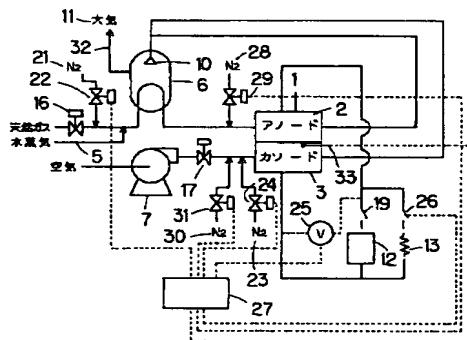
【四】



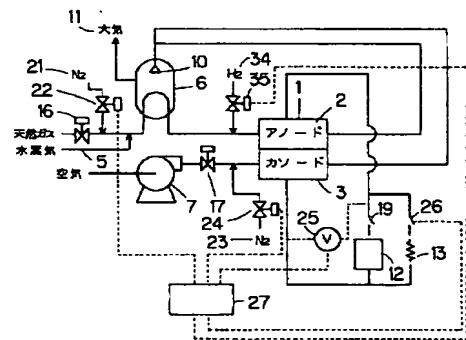
【图2】



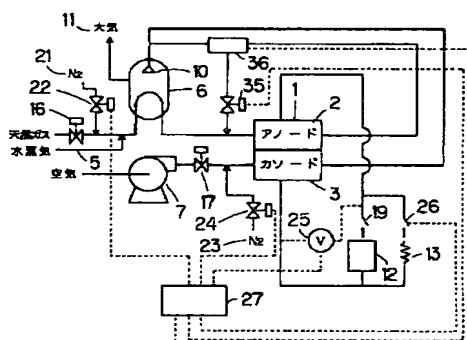
【図3】



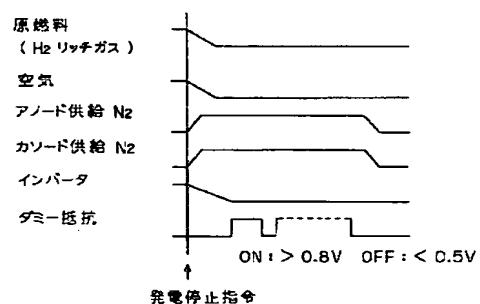
【图4】



【图 5】



【图 7】



THIS PAGE IS ANK 110070